

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Departamento de Metalurgia

SYNTHESIS OF HIGH EFFECTIVE SURFACE AREA SILVER NANO-PARTICLES
EMBEDDED IN AN ALUMINUM POROUS MATRIX

Isaac Rodríguez Pérez

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre
2013

“SÓLO HAY FELICIDAD DONDE HAY VIRTUD Y
ESFUERZO SERIO, PUES LA VIDA NO ES UN JUEGO”.
SÓCRATES

Dedico el presente trabajo a mis padres, Fernando y Carmen Dolores, al profesor Jose Luis Cortina, a Sara y João y a mis amigos por el apoyo y motivación recibido.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por el apoyo y ánimo que me dan pese a que estamos a diez mil kilómetros de distancia.

Al profesor Jose Luis Cortina, porque sin él no habría llegado hasta Brasil.

A Anais González, porque sin ella no tendría el visado.

A mis amigas Adriana González, Fulvia Buonanno y Teresa Rodrigo por ofrecerse a ayudarme en la traducción de este proyecto.

A mis amigos João Carlos Brancher y Sara Matte por toda la ayuda recibida y por enseñarme a saber “que estou fazendo”.

Al laboratorio de Electrocorr por el caluroso recibimiento y hacerme sentir como en casa.

Y a todos lo que he molestado durante el transcurso del proyecto con mis preguntas y mis prisas: Luis Cesar Scheneider, Mauro José Diniz, Lúcia Ries, Rômulo Basso, Clodomiro Fraga, Lucas Bonan.

ÍNDICE

ÍNDICE	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABLAS	IX
ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS	X
ABSTRACT	XI
1.0 INTRODUCCIÓN.....	1
2.0 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 NANOTECNOLOGÍA Y NANOMATERIALES.....	3
2.1.1 Definición	3
2.1.2 Propiedades a nanoescala	4
2.1.3. Uso de nanomateriales como catalizadores	4
2.2. ZONAS DE GUINER-PRESTON (GP)	5
2.3. PRECIPITACIÓN EN LAS ALEACIONES DE ALUMINIO-PLATA.....	6
2.4. ANODIZACIÓN	7
2.4.1. Introducción	7
2.4.2. Termodinámica	8
2.4.3. Dependencia de la temperatura	8
2.4.4. Espesor del óxido en función del potencial aplicado.....	9
2.5. ANODIZACIÓN DEL ALUMINIO	10
2.6. RECOCIDO	12
3.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	14
3.1 ELABORACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	14
3.1.1. Preparación del aluminio y la plata	14
3.1.2 Síntesis de la aleación	15
3.2 TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS	17
3.2.1 Muestra 2: Prensado y recocido.....	18
3.2.2. Muestra 3: Resolubilización de la plata	18
3.3 ANODIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	19
3.3.1 Preparación de la disolución de ácido sulfúrico al 4%	20

3.3.2 Cálculo de la corriente a aplicar en la anodización	20
3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.....	21
3.4.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM – Scanning Electron Microscope)	21
3.4.2. Espectrómetro de dispersión de energía (EDS)	21
3.4.3. Difracción de Rayos X.....	22
4.0 RESULTADOS Y DISCURSIÓN	23
4.1 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIO ÓPTICO	23
4.1.1 Muestra 1: enfriamiento rápido.....	23
4.1.2 Muestra 2: recocido	25
4.1.3 Muestra 3: resolubilización	25
4.2. MEV/EDS	27
4.2.1. Muestra 1: enfriamiento rápido.....	27
4.2.2. Muestra 2: recocido	30
4.2.3. Muestra 3: resolubilización	32
4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	35
4.4.1. Patrones para el análisis de las muestras.....	35
4.4.2. Análisis de las Muestras.....	37
5.0 CONCLUSIONES	40
6.0 RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS	41
7.0 BIBLIOGRAFÍA	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Escala de tamaños (García-Martínez et al., 2008).	3
Figura 2. Diagrama de fases Al-Ag mostrando el campo de dos fases metaestable que corresponde a las zonas GP (R. Baur et al., 1962).	6
Figura 3. Esquema de la formación de poros en el comienzo de la anodización. 1. Formación de una barrera de óxido en toda la zona; 2. Distribuciones de campo locales causados por las fluctuaciones de la superficie; 3. Creación de poros debido al área y/o temperatura de la disolución; 4. Crecimiento de poros estables (J. Yévenes et al., 2005).	8
Figura 4. Esquema del modelo idea de la estructura de poros. (Keller et al., 1953)	10
Figura 5. Relación entre el voltaje aplicado y el electrólito para la densidad de corriente y la porosidad (Ono et al., 2006).	11
Figura 6. Relación entre la distancia entre poros y la tensión aplicada para soluciones de ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico (Li et al., 1998)	12
Figura 7. Efecto de la temperatura de recocido sobre la microestructura de metales trabajados en frio: a) trabajado en frio, b) después de la recuperación, c) después de la recristalización y d) después del crecimiento de grano (Askeland, 1998)	13
Figura 8. Izquierda, el SEM JEOL JSM 5800; derecha, el SEM JEOL JSM 6060.	22
Figura 9. Diagrama de flujo para la preparación de las muestras Al-Ag.	14
Figura 10. Fotografía de las virutas de plata mediante microscopio óptico	15
Figura 11. Situación en el diagrama de fases de la muestra Ag-Al con un 95.7% en peso de aluminio a 800°C	16
Figura 12. Aleación obtenida de Al-Ag después del enfriamiento rápido.	17
Figura 13. Diagrama de fases del Al-Ag indicando el punto dónde se aumento la temperatura de la aleación para resolubilizar la plata precipitada en el recocido.	18
Figura 14. Montaje experimental de la anodización.	19
Figura 15. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 1 antes de la anodización (arriba) y después de la anodización (abajo).	24
Figura 16. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 1 antes de la anodización (izquierda) y después de la anodización (derecha)	24
Figura 17. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 2 antes de la anodización (izquierda) y después de la anodización (derecha)	25
Figura 18. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 3 antes de la anodización a diferentes aumentos.	26
Figura 19. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 3 después de la anodización a diferentes aumentos.	26
Figura 20. Imagen realizada con el MEB mediante BEI de la superficie de la Muestra 1 después de la anodización.	27

Figura 21. Imágenes de la superficie de la Muestra 1 después de la anodización realizadas con MEB mediante SEI (izquierda) y BEI (derecha).	28
Figura 22. Imagen tomada con el MEB de la matriz de la Muestra 1 después de la anodización en la que se observan nanopartículas.....	29
Figura 23. Imagen de la superficie de la Muestra 2 después de la anodización realizadas con MEB	30
Figura 24. Imagen tomada con el MEB de la matriz de la Muestra 2 después de la anodización en la que se observan puntos blancos en la matriz de la muestra.	31
Figura 25. Imagen de la superficie de la Muestra 3 después de la anodización realizadas con MEB.	32
Figura 26. Imagen de la superficie de la Muestra 3 después de la anodización realizadas con MEB.	33
Figura 27. Patrones de difracción por rayos X de compuestos que se esperan encontrar en aleaciones Ag-Al tratadas con enfriamiento rápido (Yamauchi et al., 2003).	35
Figura 28. Patrón de difracción por rayos X correspondiente a la plata (http://rruff.info).....	36
Figura 29. Patrón de difracción por rayos X correspondiente a Al_2O_3 (http://rruff.info).....	36
Figura 30. Gráficos obtenidos por difracción por rayos X de las tres muestras estudiadas: arriba la Muestra 1, en medio la Muestra 2 y abajo la Muestra 3.	37
Figura 31. Gráficos obtenidos por difracción por rayos X de las tres muestras estudiadas marcando con una línea verde los picos correspondientes a fcc (α -Al) y Ag_2Al : arriba la Muestra 1, en medio la Muestra 2 y abajo la Muestra 3.....	38

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ratio de anodización para el aluminio dependiendo del electrolito.....	9
Tabla 2. Tratamientos realizados a las tres aleaciones antes de la anodización.	17
Tabla 3. Áreas y corrientes aplicadas en la anodización para las diferentes muestras.....	20
Tabla 4. Análisis de composición realizado con EDS de la superficie de la Muestra 1.....	28
Tabla 5. Análisis de composición realizado con EDS de la matriz de la Muestra 1 después de la anodización.	30
Tabla 6. Análisis de composición realizado con EDS de la matriz de la Muestra 2 después de la anodización.	32
Tabla 7. Análisis de composición realizado con EDS de la matriz de la Muestra 3 después de la anodización.	34
Tabla 8. Comparación de los picos obtenidos en el análisis por difracción de Rayos y los patrones considerados.	39

ABREVIACIONES Y SÍMBOLOS

°C	Grados Celsius
AAP	Alúmina anódica porosa
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AgNPs	Nanopartículas de plata
DRX	Difracción de Rayos X
E	Potencial de celda
EDS	Espectómetro de dispersión de energía
F	Constante de Faraday
K	Grados Kelvin
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
SEM	Scanning Electron Microscope
T	Temperatura
Zonas GP	Zonas de Guinier-Preston

ABSTRACT

In the present work the possibility of obtaining silver nano-particles embedded in a high surface area alumina film was studied. For this, Ag-Al alloys of compositions around 95 %wt were metallurgically prepared by encapsulating Ag (99.99 Ag %) powder and Al (99.99 Al %) pieces in a quartz ampoule under low vacuum ($pO_2 \approx 10^{-2}$ atm.). After homogenization at 800°C for periods between 3 and 8 h the quartz ampoule was quenched in water, to obtain a solid solution. Porous anodizing of the alloy in 4% H₂SO₄ at room temperature was used to obtain the Ag particles-Al₂O₃ high surface area film. The obtained sample was characterized using Scanning Electron Microscopy in the backscattering electron contrast imaging provided with energy dispersive X-Ray microanalysis (SEM/EDS) and by X-Ray Diffraction (DRX).

1.0 INTRODUCCIÓN

Debido a su pequeño tamaño, los nanomateriales presentan nuevas propiedades que difieren en gran medida de las propiedades de los materiales con mayor tamaño microestructural. Estas nuevas propiedades incluyen efectos cuánticos o propiedades ópticas no lineales. Como resultado, los nanomateriales tienen amplias aplicaciones en áreas civiles e industriales. Por ejemplo, se pueden utilizar como materiales microelectrónicos, materiales bacterioestáticos (Kyung-Hwan et al., 2005), materiales catalíticos o materiales de registro magnético (Sun et al., 2000). Incluso tienen una potencial aplicación en la detección del ADN (Cao et al., 2002) y fotodetección (Wang et al., 2001).

Las nanopartículas de plata (AgNPs) tienen especial interés debido, principalmente, a su reconocido efecto bactericida (S. Shrivastava et al., 2007; C.N. Lok et al., 2006). Su uso como agente bactericida ha sido extensamente estudiado en higiene: desinfección de dispositivos médicos y tratamientos de aguas (M. Bosetti et al., 2002; M.Cho et al., 2005; A. Gupta et al., 1998; P. Jain et al., 2005; Q. Li et al., 2008) y, también, en la industria textil.

Desde el punto de vista químico, sus propiedades electroquímicas ofrecen la posibilidad de usarse como sensores, mientras que sus propiedades ópticas ofrecen la posibilidad de utilizarse como dispositivos electroluminiscentes o marcadores biológicos. La actividad catalítica de las AgNPs también ha sido un área de alto interés para la industria (J. Köhler et al., 2008; J. Guo et al., 2008; P. Liu et al., 2009).

La actividad catalítica de las nanopartículas de plata depende de su tamaño (Zhang et al., 2004), estructura, forma (Chimentão et al., 2004), de la distribución de tamaño y el entorno químico-físico. Generalmente, el tamaño y distribución de tamaño de las partículas de plata se puede controlar mediante el ajuste de las condiciones de reacción o en el empleo de diferentes métodos de síntesis (He et al., 2004; Wang et al., 2005).

Una gran cantidad de métodos se han empleado para sintetizar nanopartículas de plata, incluyendo la reducción química (reducción química de los iones de plata) en soluciones acuosas o no acuoso), reducción electroquímica asistida por ultrasonidos, reducción por irradiación, microemulsión o reducción bioquímica (Zhang et al., 2007).

Los objetivos del presente trabajo son:

- Desarrollo de un método para obtener nanopartículas de plata embebidas en una matriz de óxido poroso con alta área superficial.
- Estudio morfológico de las muestras obtenidas mediante Microscopio óptico, MEB/EDS y Difracción de Rayos X.

2.0 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanotecnología y nanomateriales

2.1.1 Definición

La síntesis de nanomateriales es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. La definición de nanomateriales engloba aquellos materiales en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros. La cualidad más importante y sorprendente de esta nueva familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes del tamaño cuando sus dimensiones alcanzan el rango nanométrico (García-Martínez et al., 2008).

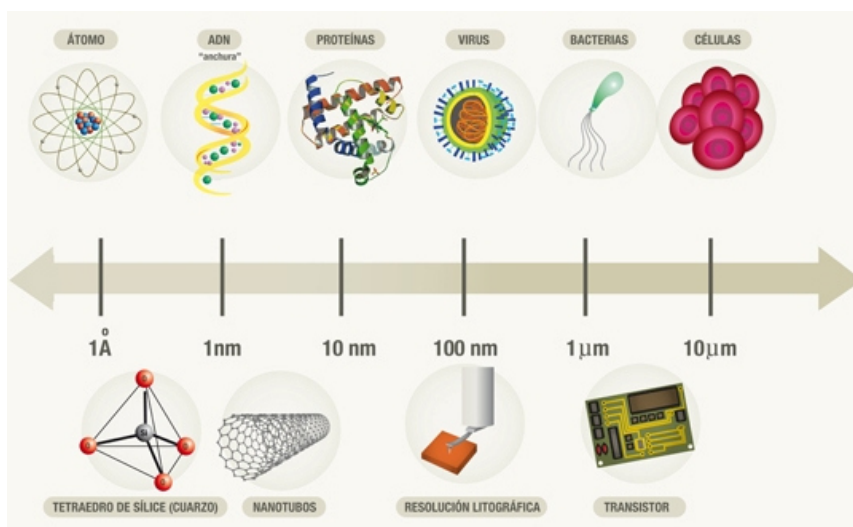


Figura 1. Escala de tamaños (García-Martínez et al., 2008).

La producción de nuevos nanomateriales se puede llevar a cabo mediante dos estrategias diametralmente opuestas: por un lado, técnicas descendentes o “top down” (reducción del tamaño de materiales másicos hasta límites nanométricos), y por otro, técnicas ascendentes o “bottom-up” (síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas) (García-Martínez, 2007).

2.1.2 Propiedades a nanoescala

Los nanomateriales a menudo muestran diferentes propiedades químicas, físicas y biológicas con respecto a los materiales de una estructura más gruesa, incluso cuando la composición es la misma. Algunas de las propiedades de los nanomateriales se pueden extrapolar de la macroescala, mientras que otros cambian drásticamente por debajo de cierto tamaño (Lövestam et al., 2010). Hay propiedades intrínsecas a la nanoescala que son resultado del confinamiento de átomos y electrones dentro de los límites de los pocos nanómetros. Estos efectos son más dominantes en tamaños de partícula de pocas decenas de nanómetros (menor de, aproximadamente, 30 nm). Estas características pueden cambiar considerablemente las características físicas fundamentales del material, así como las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas (Lövestam et al., 2010).

Los nanomateriales, tanto por sus propiedades como por sus diferentes formas de producción, se han convertido en un área de gran interés para la investigación. Por ejemplo, la Unión Europea con el proyecto SMALL destinó 124 millones de euros para la investigación de nanotecnología en la que se incluía el estudio de nanocatalizadores para la producción de energía (<http://small-project.eu>).

2.1.3. Uso de nanomateriales como catalizadores

Los nanomateriales tienen una superficie específica mayor que los materiales a macroescala, es decir, la relación de área con la masa del material es mayor que los materiales más gruesos. Por ejemplo, y a partir de consideraciones puramente geométricas, 10 gramos de plata en nanopartículas esféricas con un diámetro de 10 nm exhibe un área superficial total de casi 600 m². Esta área superficial total, si la comparamos con una sola esfera de plata sólida con la misma masa, tiene una superficie superficial total de casi 5 cm². Por lo tanto, esa forma nanoparticulada aumenta la superficie superficial total en un factor de 1.200.000. Si en vez de nanopartículas se tratase de plata en polvo con unos granos de diámetro de 50 micras (similar al polvo de cemento), el aumento de superficie se multiplicaría en un factor de 250 respecto a la esfera individual (Lövestam et al., 2010).

Dado que las reacciones químicas a menudo se llevan a cabo en la superficie de los materiales, se espera que los nanomateriales sean mucho más reactivos que la misma masa de material compuesto de estructuras más grande (Lövestam et al., 2010).

2.2. Zonas de Guinier-Preston (GP)

En 1938, Guinier y Preston, en base a trabajos de difracción de Rayos X, presentaron el primer modelo estructural explicando las primeras etapas de la descomposición de la solución sólida, en aleaciones de aluminio-cobre y aluminio-plata templadas, donde se forman agrupaciones planares de átomos de la misma naturaleza, llamadas zonas de Guinier-Preston o zonas GP.

Si una aleación de aluminio-plata se temple, se obtiene una solución sólida metaestable, sobresaturada en soluto, con los átomos de soluto colocados de manera aleatoria en nudos de la red cúbica de caras centradas del aluminio, formando una solución sólida sustitucional. Después de la puesta en solución (generalmente entre 300 y 500 °C), el endurecimiento por envejecimiento se debe a la formación de precipitados coherentes con la matriz, a partir de esta solución sobresaturada (Baile, 2005).

Durante la etapa de maduración o envejecimiento natural, la aleación endurece progresiva y espontáneamente y la solución sólida se descompone para dar lugar a la formación de pequeñas zonas o agrupaciones de átomos de soluto (Zonas GP). Estas agrupaciones están siempre situadas en los nudos de la red de aluminio, y están constituidas por pequeñas porciones de planos cristalográficos de la red de aluminio enriquecidas en átomos de soluto.

Estas zonas GP introducen distorsiones elásticas en la red de la matriz. En ciertos casos, esta precipitación se ve facilitada por la presencia de defectos en la red, tales como dislocaciones, que favorecen una difusión más elevada de átomos de soluto o acomodan los campos de deformación elásticos.

Un calentamiento posterior a temperatura moderada, acentúa todavía más la descomposición de la solución sólida por la precipitación de más átomos, produciendo precipitados más finos (tamaño comprendido entre 2 y 50 nm) que endurecen todavía más la aleación, hasta un máximo de resistencia mecánica. Estos precipitados coherentes o semicoherentes son compuestos intermetálicos metaestables, que poseen una red cristalina y una composición química propias, distinta de la del compuesto intermetálico de equilibrio estable (Al_xAg_y). La fracción volumétrica de precipitados metaestables aumenta, también, con el grado de sobresaturación y con la concentración relativa en aluminio del precipitado (Baile, 2005).

La aparición de nuevo del precipitado de equilibrio sólo es posible mediante un sobre-envejecimiento efectuado a temperatura bastante alta, durante un tiempo superior al de máximo endurecimiento. El ablandamiento de la aleación está, entonces, regido por la coalescencia de precipitados, y los más grandes (del orden de 1 micrómetro) se hacen visibles al microscopio óptico. El sobre-envejecimiento produce una microestructura de equilibrio y los precipitados tienen generalmente una estructura Windmástätten (Baile, 2005).

2.3. Precipitación en las aleaciones de Aluminio-Plata

La Figura 2 muestra el diagrama de fases para la aleación Al-Ag. Si a aleaciones que contienen hasta, aproximadamente, un 23% atómico de plata, son tratadas con enfriamiento rápido y se les aplica un tratamiento de envejecimiento a baja temperatura, la secuencia de precipitación es:

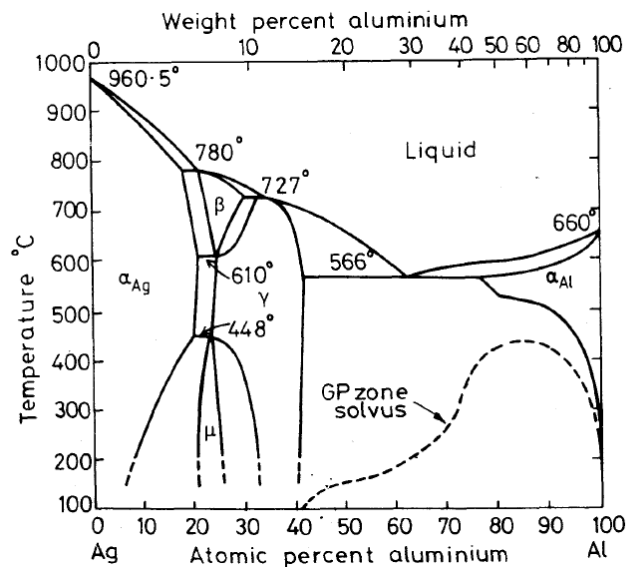
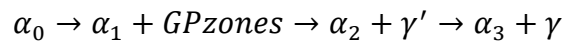


Figura 2. Diagrama de fases Al-Ag mostrando el campo de dos fases metaestable que corresponde a las zonas GP (R. Baur et al., 1962).

Las zonas GP en este sistema son esféricas. γ es una fase de transición hexagonal compacta con una relación de orientación a la matriz de:

$$(0001)_{\gamma'} // (111)_{\alpha}$$

$$[11\bar{2}0]_{\gamma'} // [1\bar{1}0]_{\alpha}$$

γ' se nuclea heterogéneamente en dislocaciones helicoidales por el enriquecimiento del apilamiento de defectos de plata. El equilibrio de fase γ se compone de Ag_2Al , es hexagonal y tiene la misma relación de orientación con la matriz que γ' . Forma una placa de precipitados con planos (1 1 1), y puede formarse a partir de γ' por una posterior adquisición de dislocaciones. También se puede nuclear por el separado en los límites de grano y crecer por un mecanismo celular.

2.4. Anodización

2.4.1. Introducción

La oxidación anódica es un proceso electrolítico el cual origina una capa de óxido sobre la superficie del aluminio, con la intervención de una fuente externa de corriente eléctrica. Usualmente el sistema está formado por dos electrodos de aluminio conectados a una fuente de corriente continua. En medios ácidos, cuando pasa la corriente, en lugar de que el oxígeno se libere en el ánodo como un gas, se combina con el aluminio para formar una capa de óxido de aluminio poroso. En general, en el proceso electrolítico, ocurren las siguientes reacciones (J. Yévenes et al., 2005):

- En el ánodo se desprende oxígeno, se disuelve el metal y se origina una película, continua y porosa, principalmente de óxido de aluminio.
- En el cátodo se desprende hidrógeno y se reducen especies oxidadas.

Los electrolitos más comunes se elaboran con ácido sulfúrico, pero también se emplean otros ácidos como el crómico, fosfórico y oxálico.

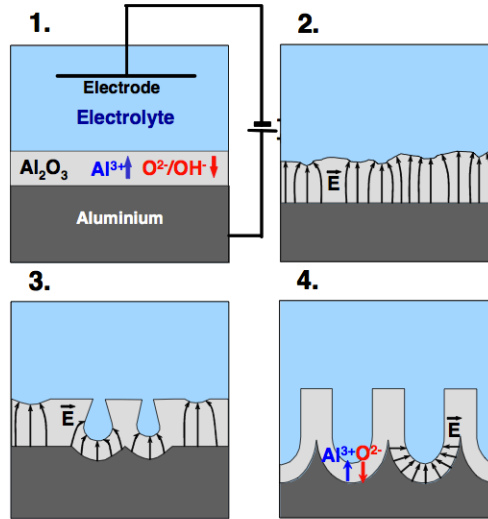
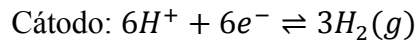
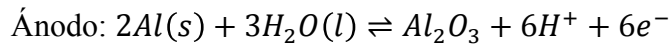


Figura 3. Esquema de la formación de poros en el comienzo de la anodización. 1. Formación de una barrera de óxido en toda la zona; 2. Distribuciones de campo locales causados por las fluctuaciones de la superficie; 3. Creación de poros debido al área y/o temperatura de la disolución; 4. Crecimiento de poros estables (J. Yévenes et al., 2005).

2.4.2. Termodinámica

Las reacciones implicadas en la anodización del aluminio son:



Suponiendo que no hay aniones complejos, la ecuación de Nerst se lee:

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{zF}\right) \ln \left(\frac{|red|}{|ox|}\right)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta en Kelvin, z es el número de electrones involucrados en la reacción del electrodo y F es la constante de Faraday ($95.500 \text{ C mol}^{-1}$). Entonces, el potencial de electrodo E en el ánodo se puede escribir como:

$$E = -1.550 - 0.0591pH$$

Esto explica que la reacción en el ánodo, termodinámicamente, depende del pH, que viene determinado por el electrolito y la temperatura.

2.4.3. Dependencia de la temperatura

Durante la anodización, la temperatura debe mantenerse más baja que la temperatura ambiente para evitar que la estructura de óxido formado se disuelva en el electrolito ácido. Por ejemplo, la anodización a 40V en ácido oxálico se lleva a cabo a una temperatura de entre 5 a 19°C, mientras que para una anodización a 195 V en ácido fosfórico debe encontrarse a una temperatura entre 0 a 2 °C.

Una segunda razón para mantener la temperatura lo más baja posible es para evitar el calentamiento local en la parte inferior de los poros durante el curso de la anodización, que podría provocar la destrucción de los mismos.

2.4.4. Espesor del óxido en función del potencial aplicado

El espesor del óxido en el aluminio está determinado, principalmente, por la tensión aplicada y el electrolito utilizado, a pesar que también hay variaciones según la temperatura. En la Tabla 1 se recopilan diferentes electrolitos y su ratio de anodización (espesor de óxido formado por voltio).

Tabla 1. Ratio de anodización para el aluminio dependiendo del electrolito.

Electrolito aplicado	Ratio de anodización (\AA V^{-1})
15% ácido sulfúrico	10.0
2% ácido oxálico	11.8
4% ácido fosfórico	11.9
3% ácido crómico	12.5
Electrolitos del tipo barrera	13 a 13.7

2.5. Anodización del aluminio

El crecimiento de alúmina anódica porosa (AAP) en aluminio de alta pureza, realizando la anodización en electrolitos ácidos, es un proceso que ha sido estudiado desde 1953. AAP posee nanoporos altamente ordenados con dimensiones controlables y homogéneas, dispuestos en un patrón hexagonal (Zhao, 2007).

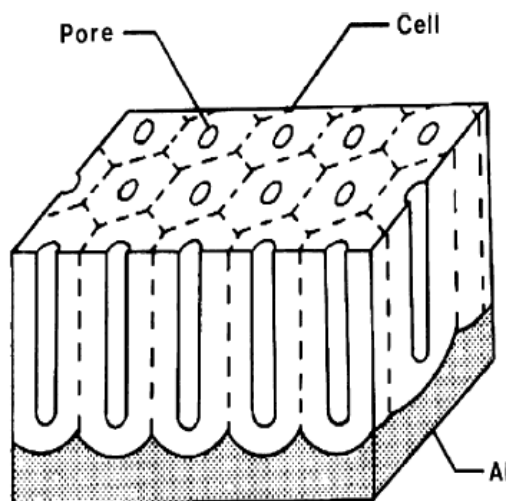


Figura 4. Esquema del modelo idea de la estructura de poros. (Keller et al., 1953)

Como ya se ha comentado en el anterior apartado, se pueden utilizar diversos ácidos como electrolitos para realizar la anodización del aluminio, siendo el ácido oxálico, ácido fosfórico y el ácido sulfúrico los más usados. En el estudio realizado por Ono et al. (2006) se compara la utilización de estos tres ácidos. En la Figura 5 se encuentra la comparativa entre el uso de ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico como electrolito para la anodización del aluminio. Las condiciones de cada experimento fueron 0.3 M de ácido sulfúrico a 20°C, 0.3M de ácido oxálico a 20°C y 0.2 M de ácido fosfórico a 0-5°C. El anodizado se llevó a cabo a un voltaje constante durante 1 h, a excepción de los casos de ácido fosfórico con tensiones inferiores a 90 V, que se llevó a cabo durante 2 horas para un suficiente desarrollo de poro.

Como se puede observar en la Figura 5, la densidad de corriente aumenta exponencialmente al aumentar el voltaje. Así mismo, también hay una dependencia del aumento densidad de corriente con el electrolito utilizado, observándose que el ácido sulfúrico presenta el mayor crecimiento de densidad para un menor voltaje aplicado, con una densidad de corriente de 100 Am^{-2} al aplicar 30V. El ácido oxálico también presenta

una alta densidad de corriente a bajos voltajes, con una densidad de corriente de aproximadamente 55 Am^{-2} para 60 V. El ácido fosfórico presenta bajas densidades de corriente ($<5 \text{ Am}^{-2}$) hasta que se aplica un voltaje de 150 V.

Respecto a la porosidad, se observa que el ácido fosfórico se necesita aplicar un voltaje mayor para obtener la misma porosidad que con el ácido sulfúrico o el ácido oxálico. Estos dos ácidos, sulfúrico y oxálico, presentan un comportamiento similar.

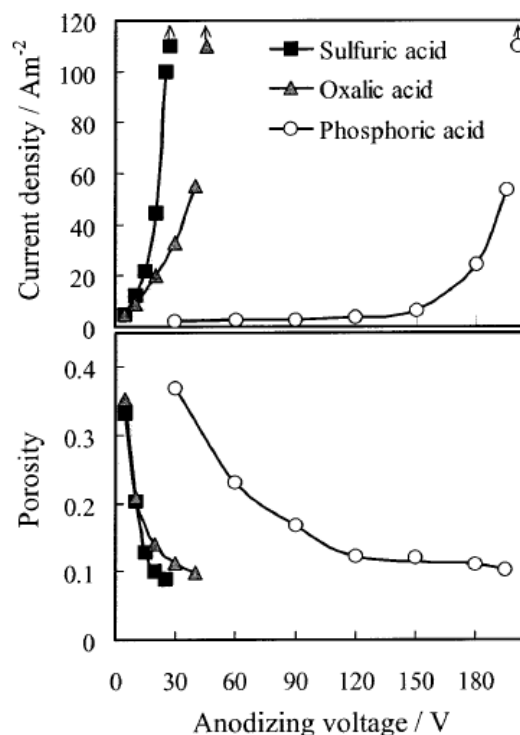


Figura 5. Relación entre el voltaje aplicado y el electrolito para la densidad de corriente y la porosidad (Ono et al., 2006).

Li et al. (1998) estudió la anodización de aluminio en electrolito de H_2SO_4 al 0.3 m (1,7 wt%) a 10°C aplicando un voltaje de 25V obteniendo una distancia entre poros de 60 nm y una estructura hexagonal ordenada. También se estudió la relación entre el voltaje aplicado, el electrolito y la distancia entre poros. La distancia crece linealmente con el voltaje para estructuras porosas desordenadas. En la Figura 6 se observa esta relación lineal entre el voltaje aplicado y la distancia entre poros para alúmina porosa autoorganizada.

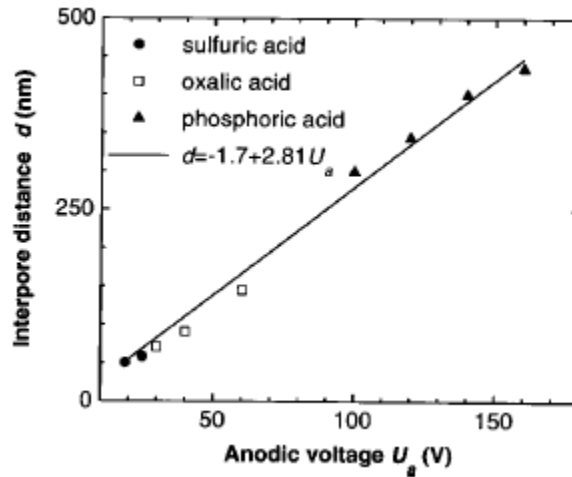


Figura 6. Relación entre la distancia entre poros y la tensión aplicada para soluciones de ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico (Li et al., 1998).

Un trabajo realizado por Camargo et al. (2009) estudiaron la influencia de la densidad de corriente en el anodizado de aluminio, la espesura de capa de óxido y la dureza de la muestra. En el estudio se aplicaron tres densidades de corriente (10, 15 y 20 mA/cm²) con una solución de H₂SO₄ al 15 % v/v a una temperatura de 20°C durante 30 minutos. Llegaron a la conclusión que la densidad de corriente influye con un aumento de espesor de película y un aumento en los valores de microdureza del sistema, obteniendo películas gruesas, uniformes y adherentes.

2.6. Recocido

Durante el recocido de materiales deformados, metales trabajados en frío, tres procesos fundamentales suceden: Recuperación, recrystalización y el crecimiento del grano. El objetivo del recocido en este proyecto es la recuperación de las propiedades microestructurales después de la deformación. Por tanto, no se quiere llegar hasta la recrystalización o el crecimiento de grano. En la Figura 7 se muestra el efecto de la temperatura en la microestructura de metales trabajados en frío.

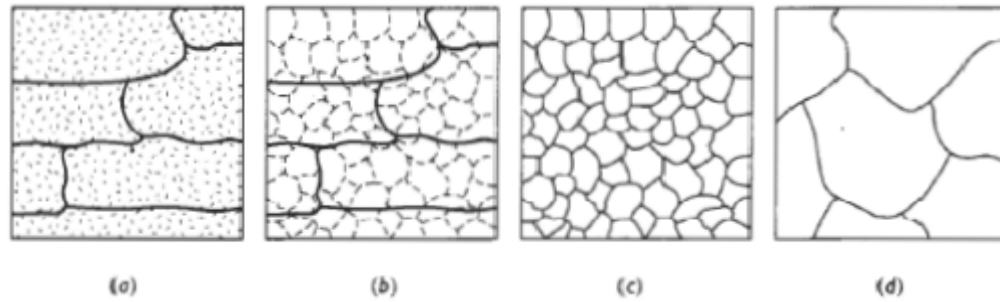


Figura 7. Efecto de la temperatura de recocido sobre la microestructura de metales trabajados en frío: a) trabajado en frío, b) después de la recuperación, c) después de la recrystalización y d) después del crecimiento de grano (Askeland, 1998)

Por tanto, con la recuperación, un metal severamente deformado relaja las tensiones internas. La microestructura original trabajada en frío está compuesta por granos deformados con gran número de dislocaciones entrelazadas. Cuando el metal es calentado, la energía térmica adicional permite que las dislocaciones se muevan y formen los bordes de una estructura subgranular poligonizada. Durante este proceso, la resistencia de un metal trabajado en frío se reduce ligeramente, pero aumenta significativamente su ductilidad.

3.0 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Elaboración de las muestras

La preparación de las aleaciones aluminio-plata para realizar la anodización porosa se realizó de acuerdo al diagrama de flujo presentado en la Figura 9.

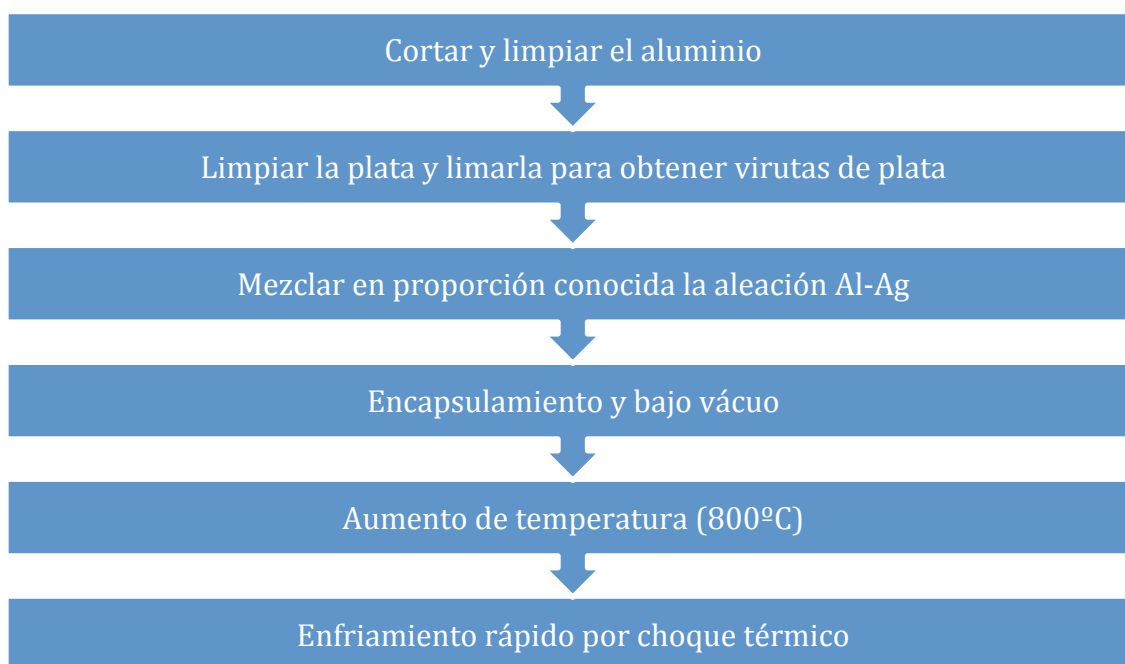


Figura 8. Diagrama de flujo para la preparación de las muestras Al-Ag.

3.1.1. Preparación del aluminio y la plata

Para la preparación de la aleación se usó una vara de aluminio con una pureza del 99.999% y con unas dimensiones de 3.0 mm de diámetro y 100 mm de longitud. Estas varas se cortaron con una sierra manual en longitudes de 3 a 4 cm para facilitar su encapsulamiento y posterior tratamiento térmico en horno eléctrico a 800°C. El aluminio, después de ser cortado, se limpió de posibles residuos mediante una limpieza con ultrasonidos en baño de etanol durante 10 minutos. Posteriormente, se secó la muestra para evitar que se produzca oxidación.

Para la plata, se utilizó unas planchas de plata con una pureza del 99.9% y un espesor de 1.0 mm de la empresa Aldrich Chemical Company. Para la limpieza, primero se introdujo la plata en una máquina de ultrasonidos en baño con etanol, para eliminar posibles impurezas adheridas a la superficie. Para mejorar la limpieza, también se realizó una polarización negativa de la muestra. Este proceso consiste en colocar la muestra en una celda electroquímica, colocando la plata en el polo negativo y una placa de acero en el positivo. Estos dos polos se sumergen en una disolución con detergente alcalino, en este caso Extran, y se le aplica un amperaje de 15 mA de 5 a 10 minutos. Una vez terminado el proceso, se lava la muestra en agua desionizada.

Para mejorar la mezcla de la plata en el aluminio, se limó las planchas de plata para obtener virutas de plata. Al obtener virutas de plata, de menor tamaño que la plata en plancha, mejora la mezcla con el aluminio. Este proceso de limar se realizó con una lima manual, previamente decapada en ácido clorhídrico del 35%, obteniendo unas virutas de aluminio con un tamaño de, aproximadamente, 40-80 μm . En la Figura 10 se muestra una imagen del microscopio óptico de las virutas de plata obtenidas después de limar.

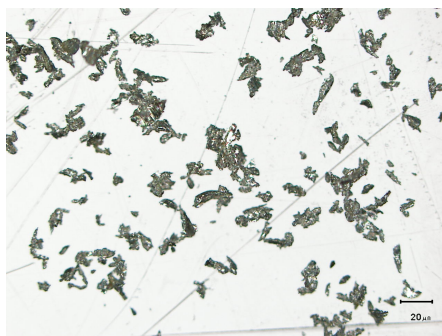


Figura 9. Fotografía de las virutas de plata mediante microscopio óptico.

3.1.2 Síntesis de la aleación

Una vez tratado el aluminio y la plata se mezclaron proporcionalmente para obtener una concentración final en la aleación del 95% en peso de aluminio. Concretamente, se mezclaron 4.6043g de aluminio y 0.2069g de plata. Como se muestra en la ecuación siguiente, el contenido final de la muestra teórico, en el caso de que toda la plata se adsorba en el aluminio, es del 95.7% en masa de aluminio.

$$\% \text{ en masa de aluminio} = \frac{4.6043g \text{ de aluminio}}{4.6043g \text{ de aluminio} + 0.2069g \text{ de plata}} \cdot 100 = 95.7\%$$

Teniendo en cuenta que la masa molecular del aluminio es 26.9815 g/mol y que para la plata es 107.868 g/mol, el contenido atómico de la mezcla resultante es del 98.89% atómico en aluminio.

Una vez conocida la composición de la mezcla se encapsularon el aluminio y la plata en una cápsula de cuarzo realizando un vacío de 0.1 atm. Este vacío se realizó para evitar la oxidación del aluminio con el aire a altas temperaturas, evitando lo máximo posible la formación de una capa de óxido alrededor de la muestra.

La cápsula con el aluminio y la plata al vacío se introdujo en un horno eléctrico y se calentó la muestra hasta los 800°C. Como muestra la Figura 11, a esta temperatura la mezcla aluminio-plata se encuentra en fase líquida y mejora la homogeneización. La muestra se dejó a 800°C durante 8 horas para así tener tiempo suficiente para homogeneizar.

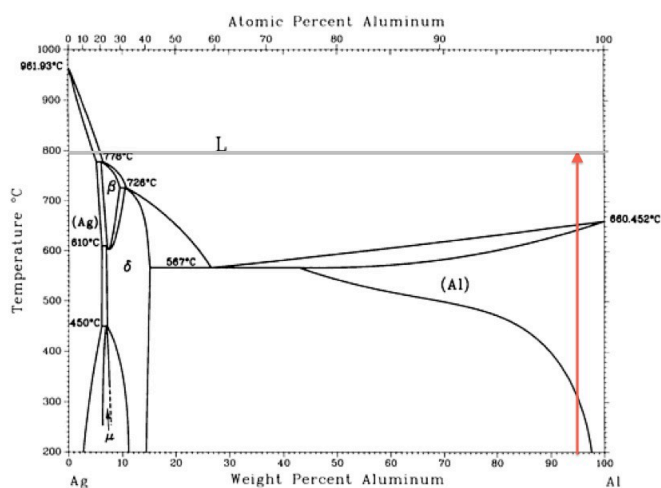


Figura 10. Situación en el diagrama de fases de la muestra Ag-Al con un 95.7% en peso de aluminio a 800°C

El enfriamiento rápido se realizó por choque térmico en un baño de salmuera a temperatura ambiente. La cápsula se introdujo rápidamente del horno dónde se encontraba a 800°C hasta el baño de salmuera produciendo una bajada drástica de la temperatura. En la Figura 12 se observa la aleación obtenida. Como se puede observar en la fotografía, pese a tener un vacío de 0.1 atm, se oxidó toda la superficie exterior de la muestra. También, la formación de una estructura semejante a una gota en la parte superior de la muestra indica que el enfriamiento no se produjo homogéneamente en toda la muestra, enfriando primero

las paredes de la cápsula y posteriormente introduciéndose agua por la parte baja de la cápsula expulsando parte de la aleación por la parte superior formando esta gota.



Figura 11. Aleación obtenida de Al-Ag después del enfriamiento rápido.

3.2 Tratamiento de las muestras

A esta aleación se cortó mediante sierra manual para obtener tres muestras. A estas muestras se le realizaron tres tratamientos diferentes antes de la anodización. El resumen de los tratamientos realizados se encuentra en la Tabla 2.

Tabla 2. Tratamientos realizados a las tres aleaciones antes de la anodización.

Nombre de la muestra	Tratamientos realizados
Muestra 1	Muestra sin ningún tratamiento posterior.
Muestra 2	Deformación en frío por prensado para aumentar la superficie y recocido posterior a 400°C.
Muestra 3	Deformación en frío por prensado y recocido y un aumento de la temperatura a 550°C para la resolubilización de la plata

A continuación se detallan los tratamientos realizados a cada muestra.

3.2.1 Muestra 2: Prensado y recocido

Para aumentar la superficie de la muestra se realizó un prensado. Este prensado se realizó en una prensa hidráulica aplicando una fuerza de 18-20 Tn. A la muestra se le añadió polvos de Talco como lubricante para mejorar el deslizamiento de la muestra en la prensa y, de esta forma, aumentar la deformación.

Una vez prensada, la muestra se introdujo en un horno eléctrico a 400°C durante una hora para realizar el recocido. Posteriormente, se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente durante 15 minutos hasta enfriarse. Este proceso se realizó en alto vacío, con una presión relativa de $2-4 \times 10^{-6}$ mbar para evitar la oxidación a altas temperaturas del aluminio con el oxígeno.

3.2.2. Muestra 3: Resolubilización de la plata

Tras realizar el mismo tratamiento que la Muestra 2, detallado en el apartado 3.X.1, se realizó un tratamiento térmico para la resolubilización de la plata después del recocido. Para ello, y como se puede observar en el diagrama de la Figura 13, se volvió a introducir la muestra en el horno eléctrico y se elevó la temperatura hasta los 550°C durante 30 minutos. En esta temperatura, el aluminio es capaz de volver a adsorber la plata y así resolubilizar parte de la plata que pudiese haber precipitado en el recocido. Posteriormente, se realizó un enfriamiento rápido por choque térmico en un baño de salmuera a temperatura ambiente.

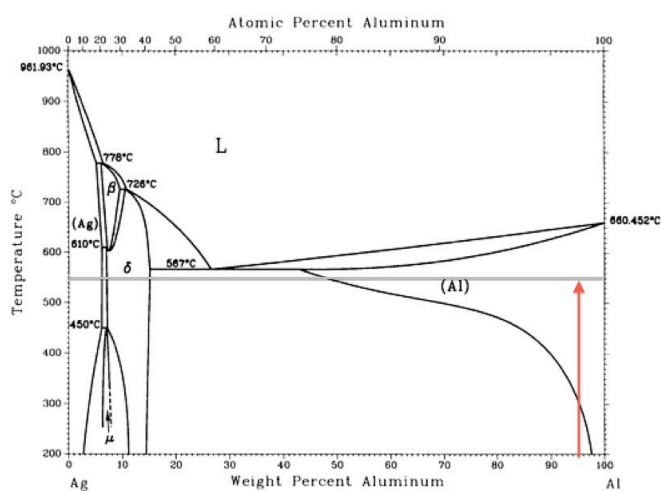


Figura 12. Diagrama de fases del Al-Ag indicando el punto dónde se aumento la temperatura de la aleación para resolubilizar la plata precipitada en el recocido.

3.3 Anodización de las muestras

Para el presente estudio se realizó una anodización de las tres muestras (Muestra 1, Muestra 2 y Muestra 3). Estas muestras fueron cortadas y pulidas hasta una lija de grano 4000 con tal de obtener la superficie más plana y regular posible.

En la Figura 14 podemos observar el montaje experimental de la anodización realizada, que se compone de un baño de agua para mantener la temperatura estable, un termómetro, un potenciostato, un vaso de precipitados, un electrodo de paladio, una pinza para sujetar la muestra, un agitador con barra magnética y dos cables que conectan los electrodos al potenciostato. Se midió el área a anodizar y se recubrió el resto de la muestra con una laca para evitar la anodización del resto de la muestra. El electrodo de platino se conectó al polo negativo del potenciostato, dejando la muestra en el polo positivo.

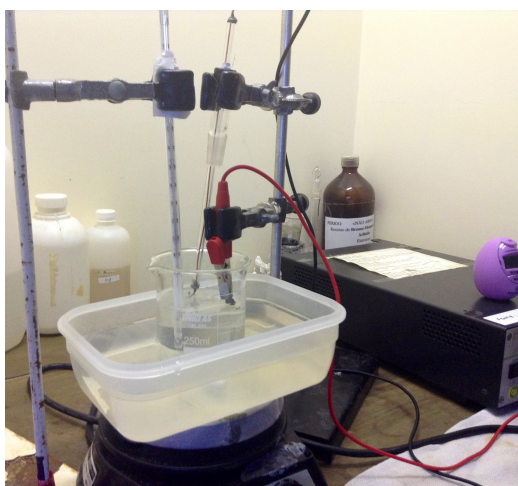


Figura 13. Montaje experimental de la anodización.

La anodización se realizó controlando la corriente eléctrica, aplicando una corriente constante de 25 mA/cm^2 . El electrolito fue ácido sulfúrico a una concentración del 4% y con contraelectrodo de platino. La temperatura a la que se realizó la anodización fue entre los 19°C y los 20°C controlando en todo momento que la temperatura no aumentara. Esta anodización se aplicó durante 20 minutos. Posteriormente se limpiaron las muestras con abundante agua destilada y desionizada y secado con aire a temperatura ambiente.

3.3.1 Preparación de la disolución de ácido sulfúrico al 4%

Para preparar la disolución de ácido sulfúrico al 4% se partió de un ácido sulfúrico comercial al 98%. Por tanto, para obtener nuestra disolución, se calculó el volumen de esta solución comercial concentrada de ácido sulfúrico que se debe adicionar para obtener 500ml de disolución al 4%:

$$\frac{4 \text{ ml } H_2SO_4}{100 \text{ ml de disolución}} \cdot 500 \text{ ml de disolución} \cdot \frac{100 \text{ ml de solución}}{98 \text{ ml de } H_2SO_4} \\ = 20.4 \text{ ml de solución al 98\%}$$

Por lo tanto, considerando que el volumen total de la disolución es la suma de volúmenes, se adicionó 20.4 ml de solución de H_2SO_4 al 98% en un matraz aforado de 500 ml y se enrasó con agua destilada y desionizada.

3.3.2 Cálculo de la corriente a aplicar en la anodización

Como hemos explicado en el anterior apartado, se aplicó una corriente de 25 mA/cm² a todas las muestras. En la Tabla 3 hay el resumen de las áreas que se anodizó según la muestra anodizada y la correspondiente corriente eléctrica que se aplicó para realizar la anodización

Tabla 3. Áreas y corrientes aplicadas en la anodización para las diferentes muestras.

Nombre	Área (cm ²)	Corriente aplicada (mA)
Muestra 1	0.68	17
Muestra 2	0.433	10.83
Muestra 3	1.28	32

3.4. Métodos de caracterización morfológica

La caracterización de las muestras se realizó mediante Microscopio Óptico, Microscopio Electrónico de Barrido con EDS y Rayos X.

3.4.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM – Scanning Electron Microscope)

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM – Scanning Electron Microscope) es un instrumento para obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la ultraestructura de muestras microscópicas detallando sus características morfológicas y topográficas (Adabache, 2008).

El SEM está compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones de retrodispersión y analizador EDS de Rayos x, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío. La muestra se coloca en el portamuestras de la cámara de vacío del microscopio, en donde es escaneada por medio de un haz de luz de electrones. Las señales que se derivan de las interacciones electrón-muestra dan información acerca de la muestra, incluyendo la morfología externa (textura), composición química, la estructura cristalina y la orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie de la muestra.

3.4.2. Espectrómetro de dispersión de energía (EDS)

El analizador EDS (Espectrómetro de dispersión de energía) es un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido que, mediante Rayos X, identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Además de la obtención de un espectro químico en un punto concreto de la muestra, también se puede estudiar la composición media de un área de la muestra mediante la densidad de puntos de un determinado color en la zona (Oxford Instrument Microanalysis Group, 1997).

Para nuestro proyecto, los análisis morfológicos de la muestra se realizaron con estos dos equipamientos: JEOL JSM 5800 and JEOL JSM 6060 (Figura 8). El primero, JOEL JSM 5800, tiene un detector EDS para el análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras. Este equipo puede operar con voltajes de 0.3 a 30 kV y con una amplificación de hasta 300.000 X. El segundo equipo no tiene un detector EDS y se utilizó para analizar la morfología de las superficies de las muestras.



Figura 14. Izquierda, el SEM JEOL JSM 5800; derecha, el SEM JEOL JSM 6060.

3.4.3. Difracción de Rayos X

Mediante la difracción de Rayos X se puede determinar estructuras cristalinas de composición química compleja y de baja simetría (Kraus et al., 1965). La imperfección cristalina natural de los materiales muestran diversos patrones de difracción de Rayos X, que se representan en forma de bandas o líneas que al ser medidas con exactitud dan información acerca de los defectos estructurales.

La selección del tipo de radiación depende de la composición de la muestra y el objetivo del estudio. Para el análisis de difracción por Rayos X normalmente se utilizan radiaciones de Cu, Co, Fe y Cr, cada uno de ellos tiene diferente poder de difracción al poseer longitudes de onda características (Bridnley y Brown, 1980).

Los análisis de difracción por Rayos X de este proyecto se realizó con el equipo de difracción Philips X-PERT PW 371λ con radiación de Cu Kα ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y los patrones de difracción se registraron en el intervalo de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

4.0 RESULTADOS Y DISCURSIÓN

4.1 Caracterización por Microscopio Óptico

Para las tres muestras obtenidas se realizó una caracterización por Microscopio Óptico.

4.1.1 Muestra 1: enfriamiento rápido

En la Figura 15 se muestra una imagen de la superficie de la Muestra 1 antes y después de anodizar. Se observa que, antes del anodizado, hay una estructura dendrítica con un color más claro que la matriz del metal. Estas dendritas tienen una clara orientación y ordenación. En esta imagen se puede observar como la orientación esperada de las dendritas para un metal cúbico como es nuestro caso, un crecimiento en los ejes ortogonales con una velocidad mayor de crecimiento en el plano $\{1\ 0\ 0\}$, no se observa en la superficie de nuestra muestra. Se puede observar como las diferentes dendritas no forman un ángulo de 90° entre ellas, mostrando de esta manera que alguna deformación en la red cristalina del metal. En el caso de la muestra anodizada, se observa que en la situación de la dendrita se ha consumido más metal durante la anodización, dejando un agujero respecto a la matriz de la muestra.

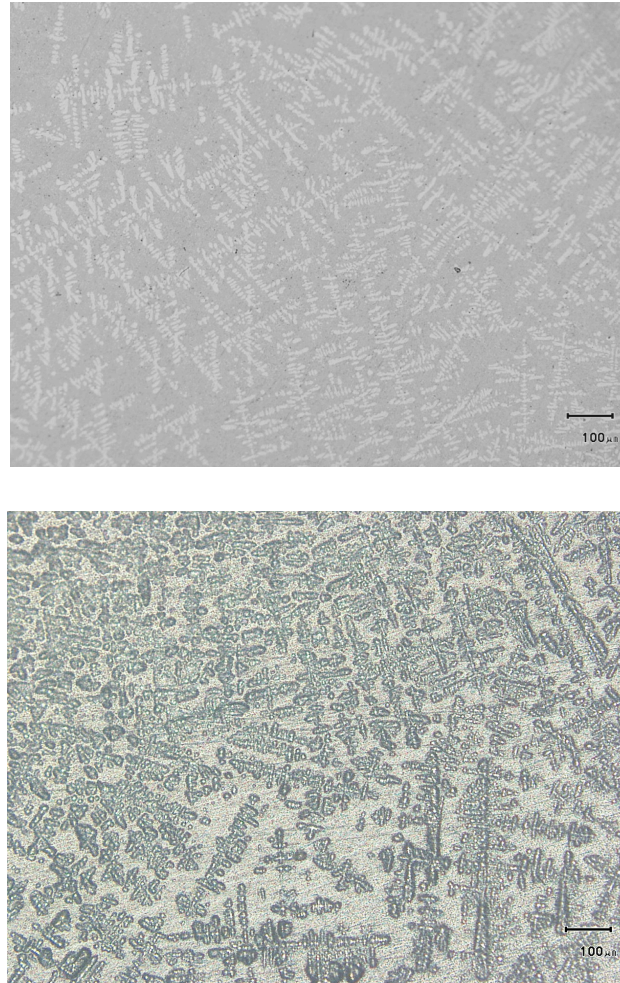


Figura 15. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 1 antes de la anodización (arriba) y después de la anodización (abajo).

Como se ve en la Figura 16 que corresponde a una imagen del microscopio óptico con más aumento. En la matriz de la muestra se observa una estructura lamelar parecida a la que se obtiene de las reacciones eutécticas y eutectoides.

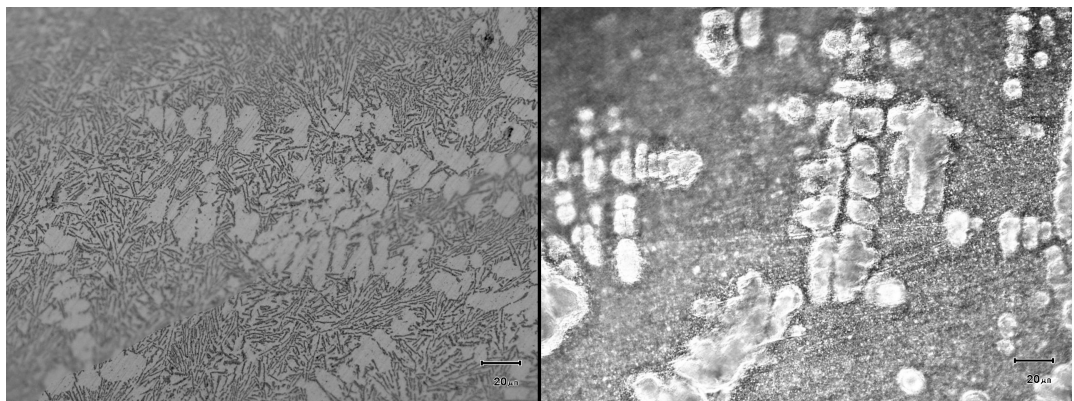


Figura 16. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 1 antes de la anodización (izquierda) y después de la anodización (derecha).

4.1.2 Muestra 2: recocido

En la Figura 17 se observa la superficie de la Muestra 2 antes y después de la anodización. En la superficie de la muestra antes de la anodización se puede observar que la estructura dendrítica de la Muestra 1 ya no se encuentra presente. En esta muestra, en cambio, se observa una estructura más amorfa y de mayor tamaño. Esta estructura puede ser resultado de la precipitación de plata debido al recocimiento. En la fotografía de la muestra anodizada se aprecia que la misma estructura amorfa se mantiene, observándose una diferenciación de colores entre la matriz y el precipitado de color más claro.

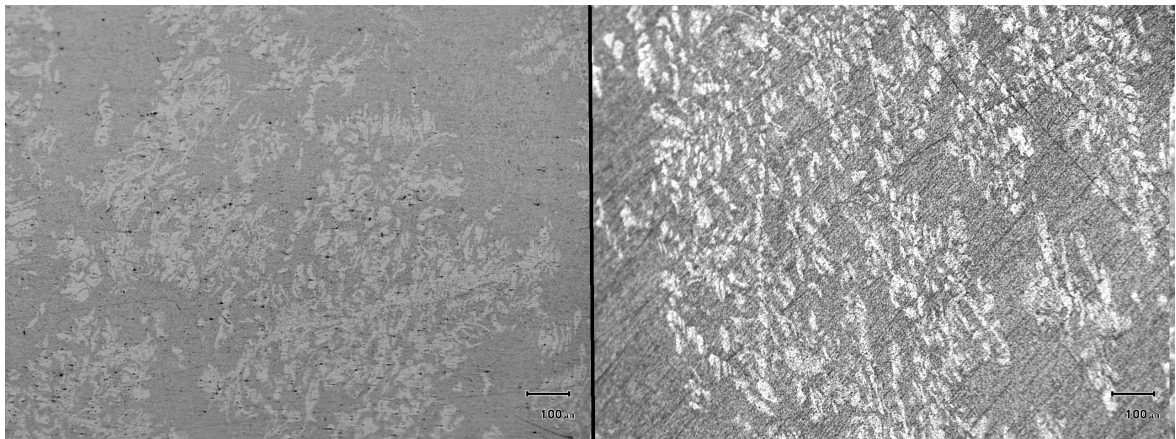


Figura 17. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 2 antes de la anodización (izquierda) y después de la anodización (derecha).

4.1.3 Muestra 3: resolubilización

En la Figura 18 podemos observar la superficie de la Muestra 3 antes de realizar la anodización a diferentes aumentos. Se puede ver que antes de la anodización, presenta una morfología parecida a la Muestra 1, con una estructura dendrítica más clara que el resto de la matriz. A su vez, observando con mayor aumento la matriz, se observan pequeñas partículas más oscuras de alrededor de los 2-3 μm .

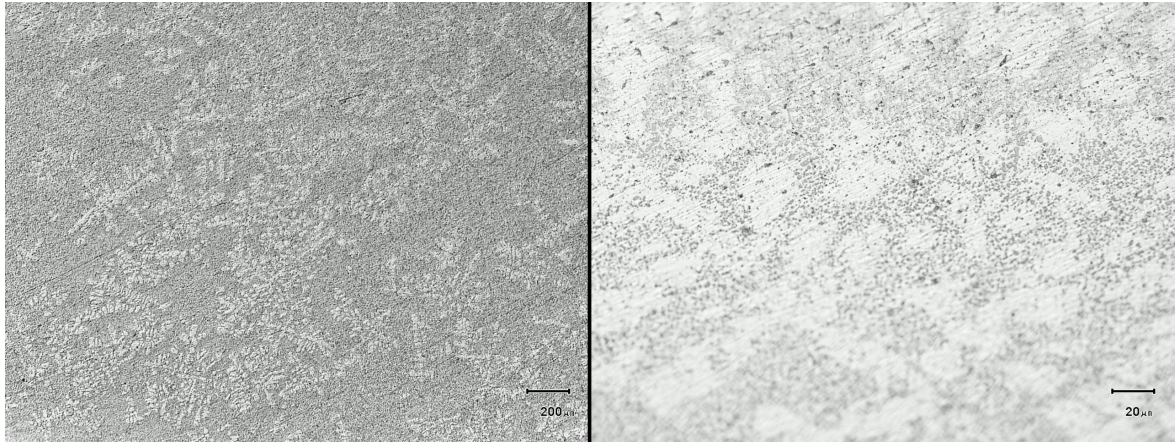


Figura 18. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 3 antes de la anodización a diferentes aumentos.

En la Figura 19 vemos la superficie de la Muestra 3 después de la anodización. En la fotografía podemos observar como las dendritas se diferencian del resto de la matriz de la Muestra 3 y conservan su forma y orientación. En la matriz, se observa una diferenciación de fases, con puntos más blancos que el resto de la matriz.

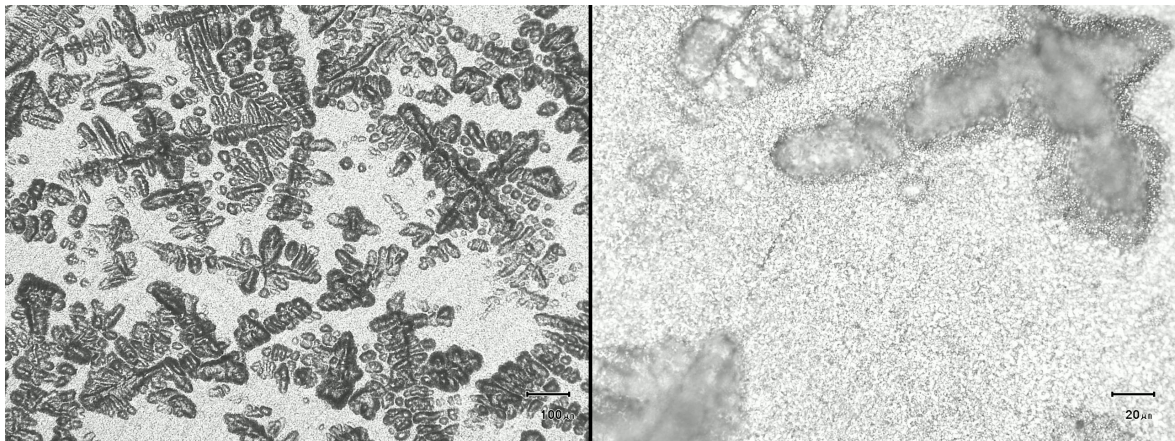


Figura 19. Imagen de Microscopio óptico de la superficie de la Muestra 3 después de la anodización a diferentes aumentos.

Del estudio morfológico por microscopio óptico podemos que las tres muestras presentan una estructura en la superficie de diferente composición que el resto de la matriz. En el caso de la Muestra 1 se observa la formación de dendritas a causa del enfriamiento rápido al que se sometió la muestra, observando que el crecimiento esperado en el plano $\{1\ 0\ 0\}$ y un crecimiento en los ejes ortogonales no se encuentra, apuntando a una posible

deformación de la estructura cristalina. Para la Muestra 2 se observa que la estructura precipitada no tiene una ordenación ni dirección definidas, pudiendo llegar a la conclusión de que se trata de un precipitado en vez de una estructura dendrítica. En el caso de la Muestra 3 se vuelve a observar una estructura dendrítica, con un tamaño menor que el de la Muestra 1 mezclado con una estructura más parecida al resultado de una precipitación.

4.2. MEV/EDS

4.2.1. Muestra 1: enfriamiento rápido

En la Figura 20 se muestra una imagen realizada con el MEB mediante el detector de electrones retrodispersados (BEI- Backscattered Electron Image) de la superficie de la Muestra 1 anodizada. En ella se observa como las dendritas se encuentran en un plano superior a la matriz anodizada de la muestra.

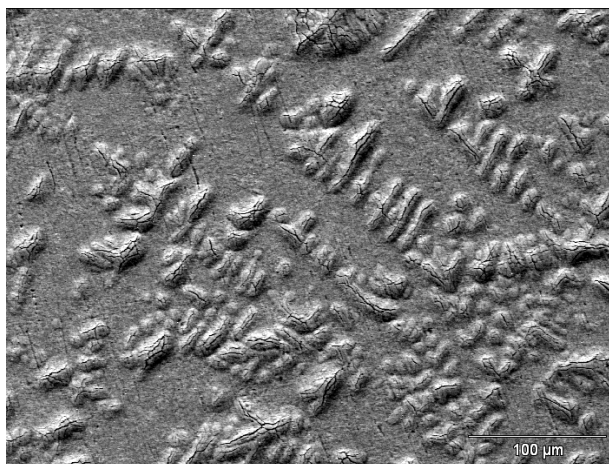


Figura 20. Imagen realizada con el MEB mediante BEI de la superficie de la Muestra 1 después de la anodización.

En la Figura 21 encontramos una comparativa de la misma superficie a mismo aumento con imágenes tomadas mediante el detector de electrones secundarios (SEI- Secondary Electrone Image) y el BEI. En estas imágenes se observa que la matriz de la muestra es porosa y contiene pequeños puntos más blancos. Con el SEI se observa que estos puntos mayoritariamente se encuentran en la matriz.

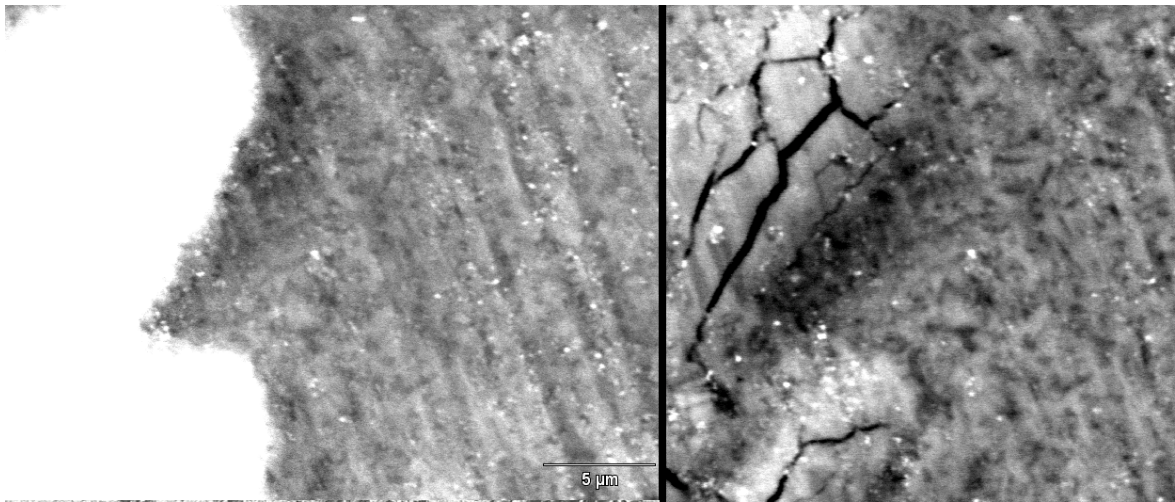
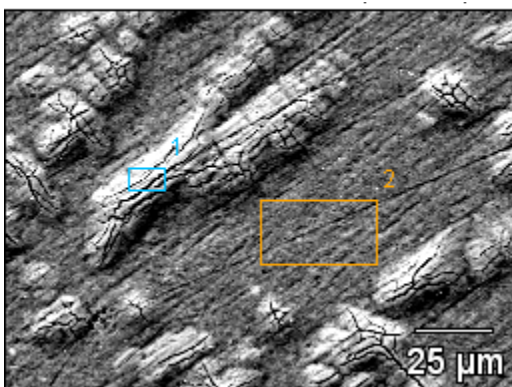


Figura 21. Imágenes de la superficie de la Muestra 1 después de la anodización realizadas con MEB mediante SEI (izquierda) y BEI (derecha).

Se realizó un análisis de la composición de la dendrita respecto el resto de la matriz (Tabla 4), observando que tiene un menor porcentaje de plata y un mayor porcentaje en composición de azufre. Con estos datos, se puede apuntar que la dendrita sufrió una mayor anodización, observado también por el microscopio óptico al tener una mayor profundidad respecto a la matriz.

Tabla 4. Análisis de composición realizado con EDS de la superficie de la Muestra 1.

Fotografía de la superficie
dónde se realizó el EDS



Caracterización visual	Composición (% atómico)		
	% Al	% Ag	% S
Zona dendrítica	78.9	1.7	19.4
Matriz	85.6	2.8	11.6

Realizando una ampliación de esta matriz (Figura 22), se observa que estos puntos blancos de la matriz tienen un tamaño de entre 110 y 26 nm, lo que estaría dentro del rango de considerarse nanopartículas. .

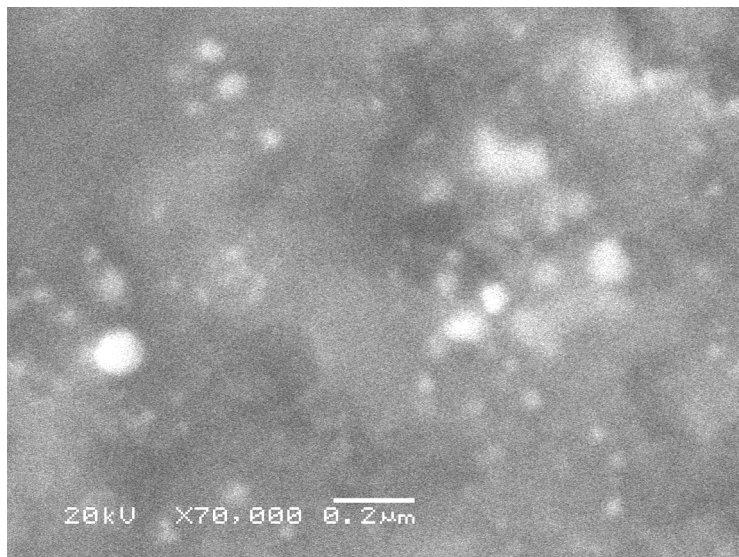
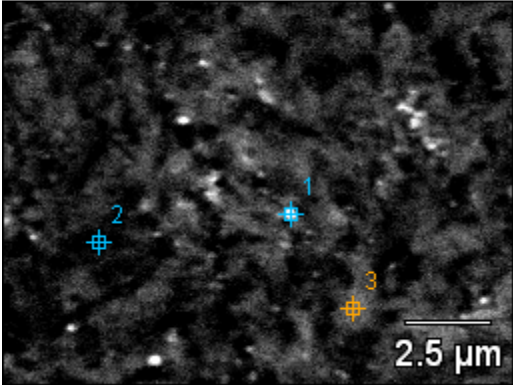


Figura 22. Imagen tomada con el MEB de la matriz de la Muestra 1 después de la anodización en la que se observan nanopartículas.

A continuación se realizó un análisis de composición de esta matriz. Al tratarse de tamaños tan pequeños, este análisis se debe considerar más un análisis cualitativo que cuantitativo, ya que el MEV no puede analizar la composición de partículas tan pequeñas con exactitud. El resumen de los datos obtenidos se encuentra en la Tabla 5. Con el análisis de EDS se observa como hay un contenido de azufre (S) en la matriz, debida a la anodización realizada con ácido sulfúrico. También se observa como el contenido de plata es mayor en los puntos blanco de la matriz un 39% atómico de plata respecto un 7-9% atómico en el resto de matriz (zonas más oscuras y grises).

Tabla 5. Análisis de composición realizado con EDS de la matriz de la Muestra 1 después de la anodización.

Fotografía de la superficie dónde se realizó el EDS	Caracterización visual	Composición (% atómico)		
		% Al	% Ag	% S
	Punto blanco	77.4	38.7	7.2
	Punto gris	81.0	7.0	11.9
	Punto negro	76.1	8.9	15.0

4.2.2. Muestra 2: recocido

En la Figura 23 se muestra una imagen de la superficie de la Muestra 2 realizada con MEB. En ella se puede observar que no hay una misma presencia de puntos blancos igual que el de la Muestra 1 realizada a un aumento semejante. En la fotografía se observa una superficie más plana producto del óxido presente en la superficie.

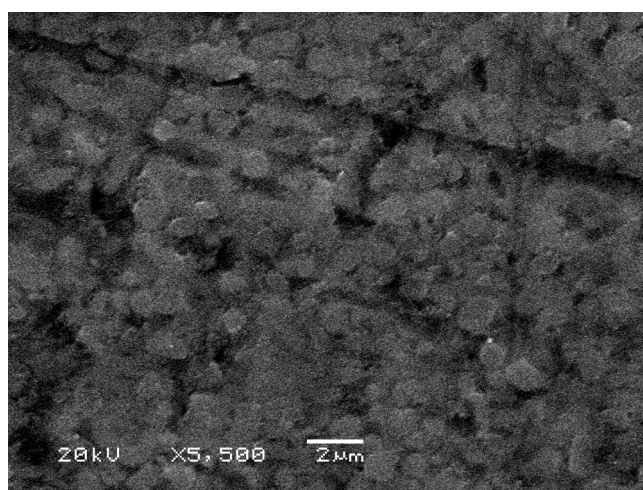


Figura 23. Imagen de la superficie de la Muestra 2 después de la anodización realizadas con MEB

En la Figura 24 se muestra otra fotografía de la superficie de la Muestra 2 en la que se observan puntos blancos. Estos puntos tienen un tamaño que varía de 1.5 a 0.8 μm .

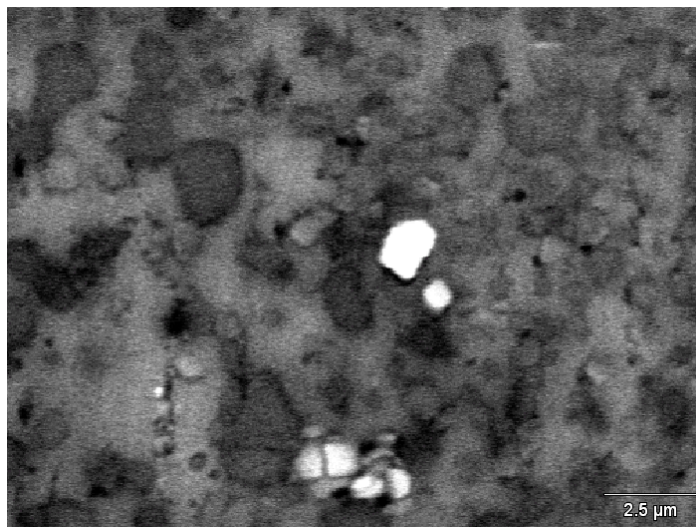
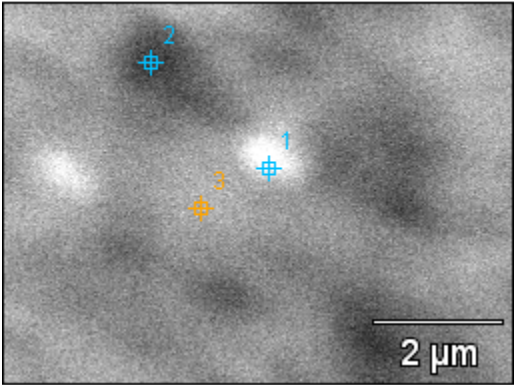


Figura 24. Imagen tomada con el MEB de la matriz de la Muestra 2 después de la anodización en la que se observan puntos blancos en la matriz de la muestra.

Seguidamente se realizó un análisis químico mediante el EDS para conocer, cualitativamente, la composición de estos puntos. En la Tabla 6 se encuentran los resultados de este análisis. Se puede observar que el contenido de aluminio para los tres casos es semejante, del rango del 96-97% atómico de aluminio en los tres puntos analizados. De igual forma, el porcentaje atómico de aluminio se mueve en el rango del 2 al 3% para los tres casos. Por tanto, y teniendo en cuenta que se trata de un análisis cualitativo, no se observa una diferenciación en la composición de los tres puntos muestreados.

Tabla 6. Análisis de composición realizado con EDS de la matriz de la Muestra 2 después de la anodización.

Fotografía de la superficie dónde se realizó el EDS	Caracterización visual	Composición (% atómico)		
		% Al	% Ag	% S
	Punto blanco	96.8	9.7	0.7
	Punto gris	91.3	7.1	1.6
	Punto negro	92.6	6.6	0.9

4.2.3. Muestra 3: resolubilización

Se realizó un análisis de la superficie de la Muestra 3 mediante el MEB. En la Figura 25 se observa que la matriz de la muestra presenta una estructura porosa, con zonas más oscuras y pequeños puntos blancos.

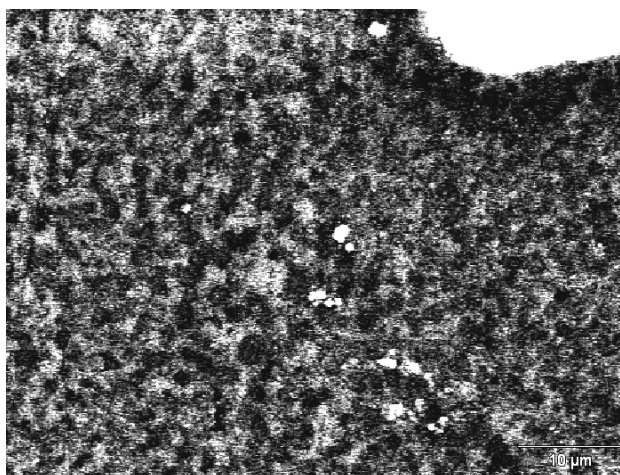


Figura 25. Imagen de la superficie de la Muestra 3 después de la anodización realizadas con MEB.

En la Figura 26 podemos ver una ampliación de estos puntos blancos realizada con el MEB mediante BEI. En la imagen podemos ver como estos puntos tienen un tamaño del rango de los 450 nm.

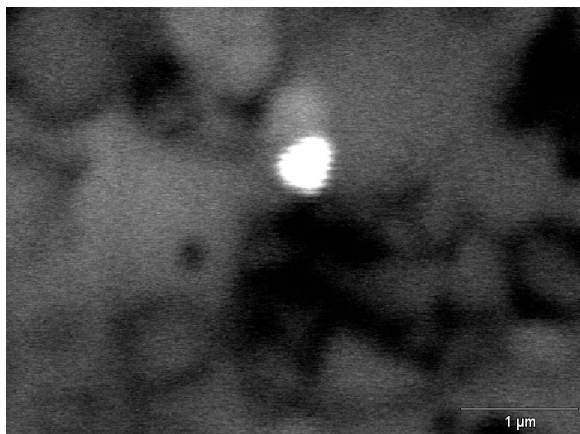
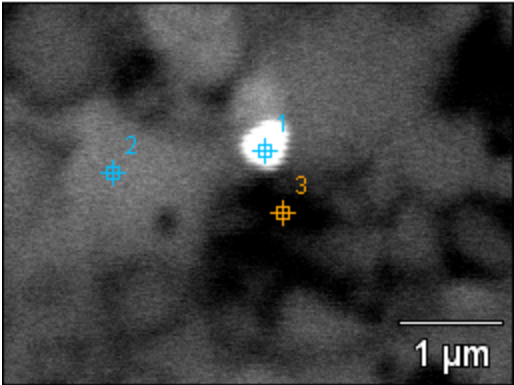


Figura 26. Imagen de la superficie de la Muestra 3 después de la anodización realizadas con MEB.

A continuación se realizó un análisis de la composición química de las diferentes zonas que se observan en la superficie de la Muestra 3 después de la anodización. En la Tabla 7 se encuentra un resumen de los datos obtenidos. Se observa que la composición atómica de aluminio para los tres puntos (blanco, zona gris y zona negra) varía del 88 al 93%, encontrándose en valores muy similares para los tres casos. En el caso de la plata, el porcentaje atómico en el punto blanco es del 2.7% Ag, ligeramente superior que la zona gris con un 1.7% y la zona negra con 1.4%. En el caso del azufre encontramos que la menor cantidad de azufre se encuentra en la zona oscura, con un 5.4% atómico. Este valor es ligeramente inferior al resto de zonas analizadas con un 9.2% atómico de azufre para el punto blanco y de 8.3% en la zona gris.

Tabla 7. Análisis de composición realizado con EDS de la matriz de la Muestra 3 después de la anodización.

Fotografía de la superficie dónde se realizó el EDS	Caracterización visual	Composición (% atómico)		
		% Al	% Ag	% S
	Punto blanco	88.1	2.7	9.2
	Punto gris	90.0	1.7	8.3
	Punto negro	93.22	1.4	5.4

Del análisis morfológico mediante MEB/EDS podemos observar como la Muestra 1 contiene puntos con alta concentración en plata y un tamaño del rango de los 110 a 26 nm. Por lo tanto, apunta a la presencia de nanopartículas de plata. En el caso de la Muestra 2, estas se observan partículas mayores, de un tamaño alrededor de 1.5 a 0.8 μm , y con una menor composición de plata que los puntos obtenidos en la Muestra 1. Para la Muestra 3, se observan puntos de un tamaño próximo a los 450 nm con un bajo contenido en plata. Por lo tanto, se puede deducir que la Muestra 1, tanto por tamaño como por el contenido en plata, es la única que apunta a presentar nanopartículas de plata en su matriz.

4.4. Difracción de Rayos X

4.4.1. Patrones para el análisis de las muestras

Para realizar el análisis morfológico de los compuestos presentes en las muestras estudiadas mediante difracción de Rayos X se ha usado los patrones descritos en el trabajo de Yamauchi et al. (2003) que se encuentra en la Figura 27. En el gráfico se puede observar que para una aleación Al-Ag, para observar una morfología fcc de α -Al tienen que mostrarse picos a 38° , 45° , 65° , 78° y 82° . Para observar el compuesto Ag_2Al también se debe observar un pico a 42° . De misma forma, el pico para la plata en el plano (1 1 1) se encuentra a 38° .

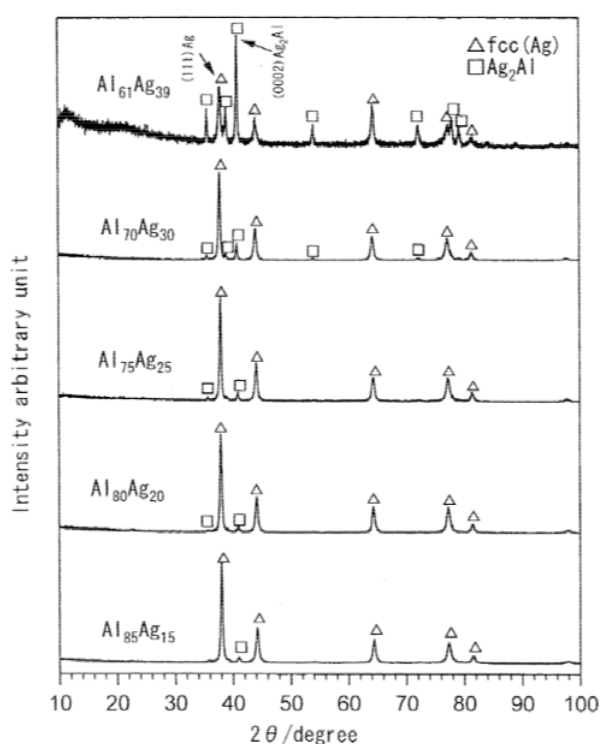


Figura 27. Patrones de difracción por rayos X de compuestos que se esperan encontrar en aleaciones Ag-Al tratadas con enfriamiento rápido (Yamauchi et al., 2003).

Para complementar el análisis, también se ha consultado el patrón de difracción de Rayos X para la plata (Figura 28) y para Al_2O_3 (Figura 29). En el caso de la plata, se puede observar que cada pico corresponde a un plano cristalográfico diferente de crecimiento. Por tanto, en la Figura 28, se puede observar que se encuentran picos a 38.14° , 44.34° , 64.49° , 77.42° , 81.58° que corresponden a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1)

y (2 2 2) correspondientemente. En el caso del Al_2O_3 se puede observar en la Figura 29 que los picos característicos se encuentran a 25.64, 35.21, 37.84, 43.41, 46.23, 52.57, 59.2.

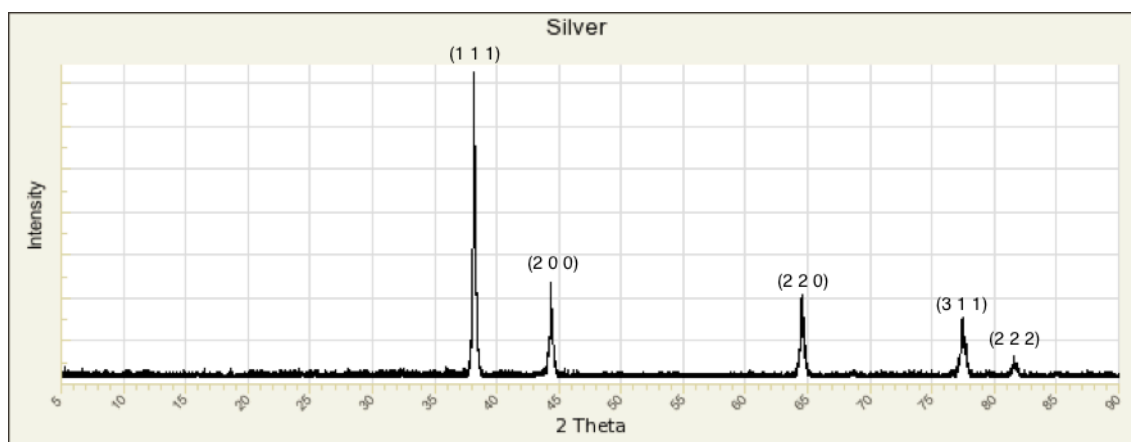


Figura 28. Patrón de difracción por rayos X correspondiente a la plata (<http://rruff.info>)

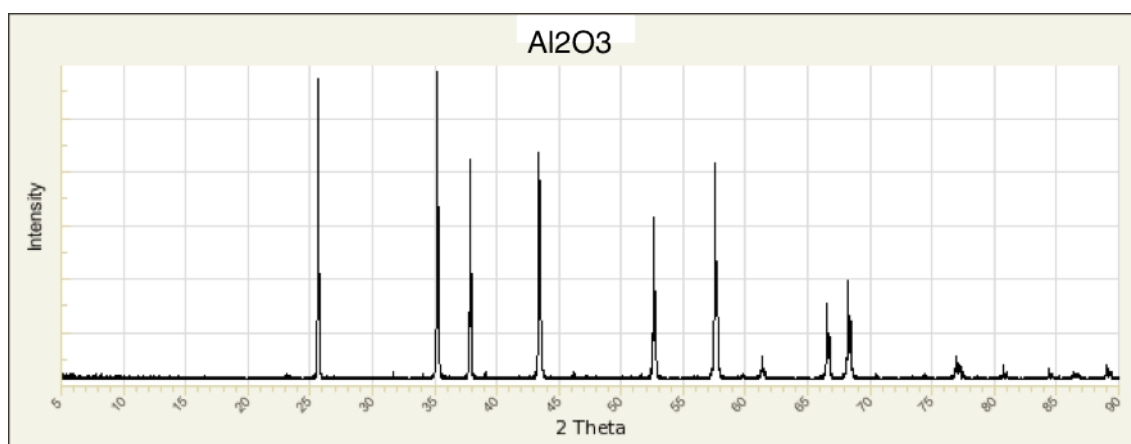


Figura 29. Patrón de difracción por rayos X correspondiente a Al_2O_3 (<http://rruff.info>)

4.4.2. Análisis de las Muestras

En la Figura 30 se encuentran los gráficos obtenidos del análisis por difracción de Rayos X de las tres muestras anodizadas.

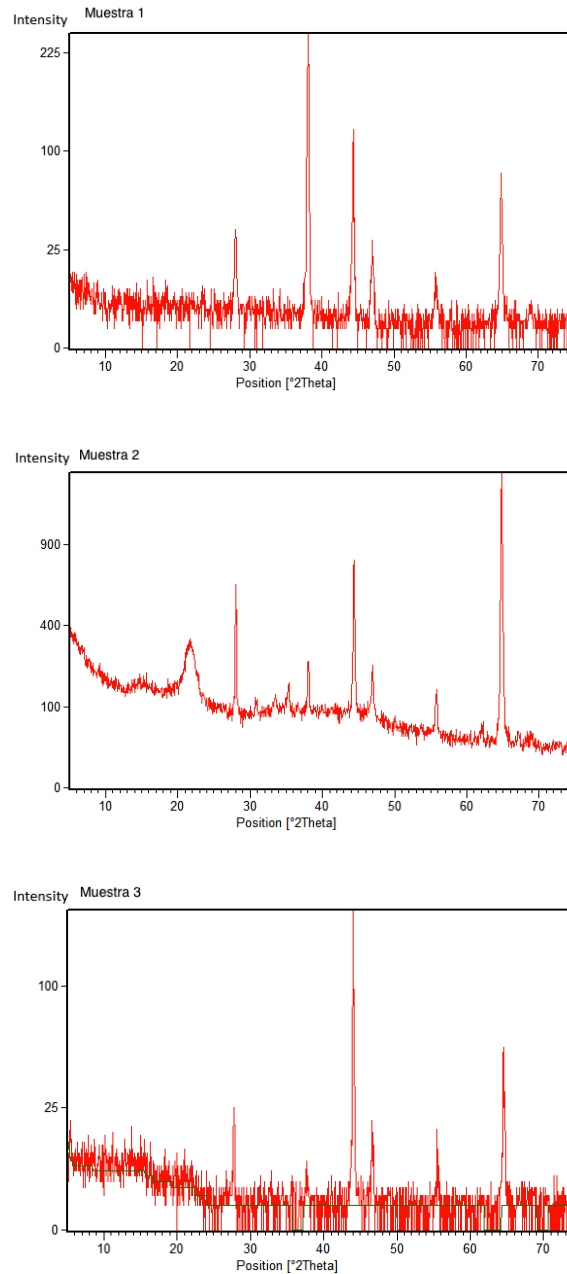


Figura 30. Gráficos obtenidos por difracción por rayos X de las tres muestras estudiadas: arriba la Muestra 1, en medio la Muestra 2 y abajo la Muestra 3.

Como se puede observar en la Figura 31 donde se han marcado los picos semejantes con una línea verde, las tres muestras tienen picos en los mismos ángulos y han sido marcados con una línea verde. Estos picos que comparten las tres muestras se encuentran a 28° , 37.5° , 44° , 46.5° , 56° y 64° . También se observa que la Muestra 2 presenta un pico a 23° que no es fácilmente identificable en las otras dos muestras estudiadas.

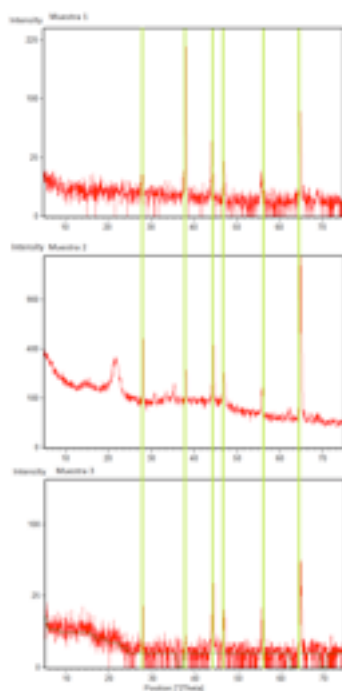


Figura 31. Gráficos obtenidos por difracción por rayos X de las tres muestras estudiadas marcando con una línea verde los picos correspondientes a fcc (α -Al) y Ag_2Al : arriba la Muestra 1, en medio la Muestra 2 y abajo la Muestra 3.

En la Tabla 8 encontramos una comparativa entre los picos de los patrones de los elementos considerados y el análisis realizado a las muestras. Se puede observar que para las tres muestras se encuentran los picos característicos para el Al_2O_3 . Este hecho era esperable, ya que las tres muestras fueron sometidas a una anodización y era esperable que este compuesto se encontrara en la superficie de la muestra como una capa de óxido. En el caso de Ag_2Al también se observa que las tres muestras contienen el pico característico. Este resultado también era esperable ya que esta fase precipita en el enfriamiento de nuestra aleación. En el caso de la plata, se puede observar como la Muestra 1, tratada sólo por enfriamiento rápido, presenta un pico relativo a $\text{Ag}(1\ 1\ 1)$ mayor que las otras dos

muestras. Para las Muestras 2 y 3 el pico relativo mayor se encuentra a 65° y 44° respectivamente. Con estos resultados se puede llegar a la conclusión de que la Muestra 2 presenta un mayor contenido de Ag en el plano (2 2 0) mientras que en el caso de la Muestra 3 es debido a la presencia de Ag en el plano (2 0 0) y Al_2O_3 .

Tabla 8. Comparación de los picos obtenidos en el análisis por difracción de Rayos y los patrones considerados.

	Patrón	Muestras
Al_2O_3	35.21	37.5°
	46.23	46.5°
	59	64°
Ag_2Al	42°	44°
Ag	38.14	37.5°
	44.34	44°
	64.49	64°

Una vez realizado el estudio de la morfología de las muestras por difracción por Rayos X se puede llegar a la conclusión de que las muestras apuntan a que contienen Al_2O_3 y Ag_2Al . También se puede observar que la Muestra 1 contiene, en relación al resto de compuestos, más plata en el plano (1 1 1) que el resto de las muestras. Este hecho indica la posible presencia de nanopartículas de plata ya que era el plano esperado de presencia de plata en las zonas GP.

5.0 CONCLUSIONES

Se verificó la obtención de nanopartículas de plata con un tamaño entre 26 a 110 nm en una aleación de Aluminio-Plata al 95.7% en peso de aluminio mediante enfriamiento rápido y posterior anodización con ácido sulfúrico al 4% v/v, verificando la posibilidad de obtener nanopartículas de plata en una matriz de óxido poroso.

No se observaron evidencias de la presencia de nanopartículas de plata en la muestra tratada con recocido ni en la muestra tratada con recocido-resolubilización de la plata-enfriamiento rápido.

Mediante MEB/EDS fue posible verificar la existencia de estas nanopartículas mediante la observación de puntos de tamaño nanométrico así como su alto contenido en plata (>30%).

6.0 RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

- Realizar un estudio más detenido de la composición de las aleaciones mediante difracción de Rayos X
- Estudiar el posible beneficio de las nanopartículas de plata como catalizador en reacciones electroquímicas.
- Observar la posible formación de nanotubos de plata en la aleación Al-Ag realizando el tratamiento de enfriamiento rápido.

7.0 BIBLIOGRAFÍA

ADABACHE, O.; SILVA, B.; BRIANO, M.; GALVÁN DE LA ROSA, R.; **El microscopio electrónico de barrido un instrumento útil para la ciencia**. IX Congreso Nacional de Microscopía, Ciudad de Guanajato, 2008.

ASKELAND, D. R. **Ciencias e Ingeniería de los materiales**. 3ra edición. International Thomson editors, 1998.

BAILE, M^a T., **Estudio de la conformación de componentes aluminio-silicio en estado semisólido**. Tesis Doctoral, UPC, Barcelona, 2005.

BAOLIN, H.; JUEI JUEI, T.; KONG, YOUNG, L.; HANFAN L.; **Synthesis of size controlled Ag nanoparticles**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 221, Issues 1–2, 1 November 2004, Pages 121-126.

BAUR, R.; GEROLD, V. R.; Zeitschrift für Metallkunde 52 (1961) 671.

BOSETTI, M.; MASSE, A.; TOBIN, E.; CANNAS, M.C.; **Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity**. Biomaterials, 2002, 23 (3), 887.

BRANDNER, J.; FICHTNER, M.; SCHUBERT, K.; LIAUW, M.A.; EMIG, G.; **A new microstructure device for fast temperature cycling for chemical reactions**. IMRET 5, 2001, p. 164.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G.; **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification**. Mineralogical Society, London, cap. 5, 1980.

CAMARGO, A.; APERADOR, W.; ORTIZ, C.; VERA, **Influencia de la Densidad de Corriente en el Anodizado de Aluminio 2024-T3**. Revista Colombiana de Física, 2009, vol. 41, No 2.

CAO, Y.C.; JIN, R.; MIRKIN, C.A.; **Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection**. Science, 2002, 297 (5586), pp. 1536-1540.

CHIMENTÃO, R.J.; KIRM, I.; MEDINA, F.; RODRÍGUEZ, X.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; SUEIRAS, J.E.; **Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase.** Chemical Communications, 2004 10 (7), pp. 846-847.

CHO, M.; CHUNG, H.; CHOI, W.; YOON, J.; **Different Inactivation Behaviors of MS-2 Phage and Escherichia coli in TiO₂ Photocatalytic Disinfection.** Appl. Environ. Microbiol., 2005, 71 (1), 270.

COCA, R.; ROSIQUE, J.; **Ciencias de los materiales.** Piramide Madrid, 1990.

DAVID, A.P.; KENNETH, E.; **Phase Transformations in Metals and Alloys** .University of Exeter, UK; Mohamed Sherif, SFK Research Center. February 2009.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; ALBELLÁN, G.; I.CARRILLO, A.; LINEARES, N.; **Nanomateriales para aplicaciones avanzadas** (2008). Poster, Universidad de Alicante, Laboratorio de Nanotecnología Molecular.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; **Nanostructured Porous Materials. Building matter from the bottom-up** (2007). Highlights of Chemistry, Wiley-VCH, Ed. Bruno Pignataro.

GRUPTA, S.; SILVER, S.; **Molecular basis for resistance to silver cations in Salmonella.** Nat. Biotechnol., 1998, 16, 888.

HESSEL, V.; LÖWE, H.; **Mikroverfahrenstechnik: Komponenten—Anlagenkonzeption—Anwenderakzeptanz—Teil I—III.** Chemie Ingenieur Technik 74, 2002, 17, 185.

HIRANO, S.; WAKASA, Y.; SAKA, A.; YOSHIZAWA, Y.; OYA-SEIMIYA, Y.; HISHIMURA, Y.; NISHIMURA, A.; MATSUMOTO, A.; KAMAKURA, H.; **Preparation of Bi-2223 bulk composed with silver-alloy wire,** Physica C: Superconductivity, Volumes 392–396, Part 1, October 2003, Pages 458-462.

HONGSHUI, W.; XUELIANG, Q.; JIANGUO, C.; XIAOJIAN, W.; SHIYUAN, D.; **Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles,** Materials Chemistry and Physics, Volume 94, Issues 2–3, 15 December 2005, Pages 449-453

HONGSHUI, W.; XUELIANG, Q.; JUANGULO, C.; SHIYUAN, D.; **Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 256, Issues 2–3, 22 April 2005.

JAIN, P.; PRADEEP, T.; **Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter**. Biotechnol. Bioeng., 2005, 90 (1), 59.

JIANBING, Z.; JAMSHID, T.; TOMOKO, H.; NAM HUAN, K.; REBECCA, T.; TONG-SEVINC, H.; STONE, E.; BRISSON, J.R.; MACKENZIE, C.R.; **Pentamerization of Single-domain Antibodies from Phage Libraries: A Novel Strategy for the Rapid Generation of High-avidity Antibody Reagents**, Journal of Molecular Biology, Volume 335, Issue 1, 2 January 2004, Pages 49-56.

JIANG, H.; MANOLACHE, S.; WONG, A.C.L.; DENES, F.S.; **Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics** (2004) Journal of Applied Polymer Science, 93 (3), pp. 1411-1422.

KELLER, F.; HUNTER, M.S.; ROBINSON, D.L.; **Structural features of anodic oxide films on aluminium**. J Electrochem Soc 100:411–419, 1953.

KRAUS, E.H.; HUNT, W.F.; RAMSDELL, L.S.; **Mineralogía**. Ed. McGraw Hill, España. Quinta edición, 1956, pp. 665.

KYUNG-HWAN, C.; JONG-EUN, P.; TETSUYA, O.; SOO-GIL, P.; **The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient**, Electrochimica Acta, Volume 51, Issue 5, 10 November 2005, Pages 956-960.

Li, A.P.; MULLER, F.; BIRNER, A.; NIELSCH, K.; GOSELE, U.; **Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina**. J. Appl. Phys., 84, 6023, 1998.

LI, Q.; MAHENDRA, S.; LYON, D.; BRUNET, L.; ALEACIÓN, M.; LI, D.; ALVAREZ, P.; **Biogenic Silver for Disinfection of Water Contaminated with Viruses**. Water Res., 2008, 42, 4591.

LOK, C.N.; HO, C.M.; CHEN, R.; HE, Q.Y.; YU, W.Y.; SUN, H.; TAM, P.K.H.; CHIU, J.F.; CHE, C.M. **Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities**. J. Proteome Res., 2006, 5, 916.

LÖVESTAM, G.; RAUSCHER, H.; ROEBBEN, G.; SOKULL KLÜTTGEN, B.; GIBSON, N.; PUTAUD, J.P.; STAMM, H.; **Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes** (2010). ISBN: 9789279160141.

ONO, S.; SAITO, M.; ISHIGURO, M.; ASOH, H.; **Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina**. Journal of The Electrochemical Society, 151 (8) B473-478 (2004).

PARAK, W.J.; MANNA, L.; SIMMEL, F. Ch.; GERION, D.; ALIVISATOS, P.; **Nanoparticles: From Theory to Application** (2004). In: Schmid, G. (Ed.), Nanoparticles. Weinheim, pp. 4–49.

PÉREZ-ILZARBE URIZ, J.; GAUSTMANN SALAS, J.; SUÁREZ SABABRIA, A.; **Recristalización de bandas de aluminio procedentes de colada continua, laminadas en frío** (2000). Rev Metal. 36, 435-451.

SALACRUCH, C. **Elaboration et caractérisation de revêtements á matrice zinc-nickel, en vue de la substitution**. 2004, 67p., Diplome d'études superieures specialisees, Universite Paul Sabatier, Toulouse, França.

SHRIVASTAVA, S.; BERA, T.; ROY, A.; SINGH, G.; RAMACHADRA, P.; DASH, D.; **Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles**, Nanotechnology, 2007, 18, 225103.

SiIMON, U.; **Charge transport in nanoparticle arrangements**. Advanced Materials , 1999, 10, 1487.

SIMON, U.; **Nanoparticles: From Theory to Application**. In: Schmid, G. (Ed.), Nanoparticles. Weinheim, 2004, pp. 328–362.

SUN, S.; MURAY, C.B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A.; **FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices** (2000) Science, 287 (5460), pp. 1989-1992.

WANG, J.; GUSIKSEN, M.S.; DUAN, X.; CUI, X; LIEBER, C.M.; **Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires** (2001) Science, 293 (5534), pp. 1455-1457.

WANZHONG, Z.; XUELIANG, Q.; JIANGUO, C.; **Synthesis of silver nanoparticles – Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion.** Materials Science and Engineering B 142 (2007) 1-15.

YAMAUCHI, I.; MASE, T.; KAJIWARA, T.; SARAOKA, M.; **Synthesis of skeletal silver from rapidly solidified Al-Ag precursor.** Journal of Alloys and Compounds, 2003, 248, 270-277.

YÉVENEZ, J.; SILVA, E.; ESCOBAR, I.; **Formación y Control del Crecimiento de Películas de Óxido Crecidas Sobre Aluminio 6061.** Revista Electrónica Ciencia Abierta, Vol 28, paper N° 7, 2005

ZHAO, N.Q.; JIANG, X.X.; SHI, C.S.; LI, J.J.; ZHAO, Z.G.; DU, X.W.; **Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure.** J. Mater Sci (2007), 42: 3878-3882.